

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-268780

(43)Date of publication of application : 17.10.1995

(51)Int.Cl.

D06M 15/61

D06M 13/463

(21)Application number : 06-079950

(71)Applicant : MATSUI SHIKISO KAGAKU  
KOGYOSHO:KK

(22)Date of filing : 24.03.1994

(72)Inventor : ITO HIROAKI  
HOSHIKAWA RYUICHI

## (54) ANTIMICROBIAL FIBER PRODUCTS

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain the subject durable fiber product excellent in washing and abrasion fastness and superior in antimicrobial performance without deteriorating the touch of the fiber by allowing the ionically treated fiber product to carry an antimicrobial agent.

**CONSTITUTION:** This antimicrobial fiber product superior in dyeing fastness for various dyestuffs and excellent in durability is obtained by preliminarily treating a fiber product with a cationic compound (e.g. an alkyl ammonium salt type compound, a pyridinium salt type compound or a dicyandiamide-formaldehyde condensate), an anionic compound [e.g. an alkylbenzene sulfonic acid salt, a poly(meth)acrylic acid or its copolymer with a vinylic monomer], and subsequently treating the pre-treated fiber product with an antimicrobial agent (e.g. a quaternary ammonium salt-elution type antimicrobial agent, a fixing type antimicrobial agent of an organic silicone quaternary ammonium salt type, or a metal ion exchange zeolite) to form ion complexes.

対応なし、英抄

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-268780

(43) 公開日 平成7年(1995)10月17日

(51) Int.Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
D 0 6 M 15/61				
13/463			D 0 6 M 13/ 46	

審査請求 未請求 請求項の数13 F D (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願平6-79950	(71) 出願人	390039583 株式会社松井色素化学工業所 京都府京都市山科区西野離宮町29番地
(22) 出願日	平成6年(1994)3月24日	(72) 発明者	伊藤 博明 京都市山科区西野離宮町29番地 株式会社 松井色素化学工業所技術部内
		(72) 発明者	星川 隆一 京都市山科区西野離宮町29番地 株式会社 松井色素化学工業所技術部内
		(74) 代理人	弁理士 高良 尚志

(54) 【発明の名称】 抗菌性繊維製品類

(57) 【要約】

【目的】 抗菌性能に優れると共に、耐久性や洗濯堅牢度及び摩擦堅牢度等の諸堅牢度にも優れ、而も繊維本来の風合及び感触が損なわれない。

【構成】 繊維製品類をイオンの的に処理する。イオンのに処理された繊維製品類に抗菌剤を担持させる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】イオ的に処理された繊維製品類に抗菌剤が担持されてなる抗菌性繊維製品類。

【請求項2】カチオン性化合物によりカチオ的に処理された繊維製品類に抗菌剤が担持されてなる抗菌性繊維製品類。

【請求項3】カチオン性化合物が窒素カチオン性化合物である請求項2記載の抗菌性繊維製品類。

【請求項4】窒素カチオン性化合物が、アルキルアンモニウム塩系化合物、ピリジニウム塩系化合物、ジシアニジアミド系化合物、ポリアミン系化合物及びポリカチオン系化合物からなる群から選ばれた1種又は2種以上の化合物である請求項3記載の抗菌性繊維製品類。

【請求項5】カチオン性化合物が4級アンモニウム塩系の溶出型抗菌剤および／または有機シリコン4級アンモニウム塩系の固定型抗菌剤である請求項2記載の抗菌性繊維製品類。

【請求項6】繊維製品類の風合及び感触が損なわれない量の、比較的高分子量のカチオン性化合物で処理されることにより、繊維製品類に対する抗菌剤の固着が強化された請求項2、請求項3、請求項4又は請求項5記載の抗菌性繊維製品類。

【請求項7】カチオン性化合物の量が、繊維製品類に対して0.01乃至20重量%であると共に、カチオン性化合物の分子量がほぼ5万以上である請求項6記載の抗菌性繊維製品類。

【請求項8】アニオン性化合物によりアニオ的に処理された繊維製品類に抗菌剤が担持されてなる抗菌性繊維製品類。

【請求項9】アニオン性化合物が、アニオン性界面活性剤および／またはアニオン性高分子化合物である請求項8記載の抗菌性繊維製品類。

【請求項10】繊維製品類の風合及び感触が損なわれない量の、比較的高分子量のアニオン性化合物で処理されることにより、繊維製品類に対する抗菌剤の固着が強化された請求項8又は請求項9記載の抗菌性繊維製品類。

【請求項11】アニオン性化合物の量が、繊維製品類に対して0.01乃至20重量%であると共に、アニオン性化合物の分子量がほぼ5万以上である請求項10記載の抗菌性繊維製品類。

【請求項12】繊維製品類の風合及び感触が損なわれない量のバインダーで処理されることにより、繊維製品類に対する抗菌剤の固着が強化された請求項1、請求項2、請求項3、請求項4、請求項5、請求項6、請求項7、請求項8、請求項9、請求項10又は請求項11記載の抗菌性繊維製品類。

【請求項13】バインダーの固形分量が、繊維製品類に対して0.01乃至10重量%である請求項12記載の抗菌性繊維製品類。

【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、細菌やカビ等の微生物に対して、所謂抗菌効果を発揮する抗菌性繊維製品類に関する。

## 【0002】

【従来の技術及び解決しようとする課題】近年、より快適な生活環境を求める声が高まり、さまざまな衛生的問題がクローズアップされるようになった。それに伴い現在では多種多様な衛生加工商品が市場に出回っており、抗菌加工を施された繊維製品類もその1つに挙げられる。そのような抗菌性繊維製品類としては、大別すると、抗菌剤を直接練り込んで混合紡糸した合成繊維で構成されたもの、及び、繊維やその製品類に対して後加工により抗菌剤を担持させたものが挙げられる。しかし前者は繊維の表面に露出した抗菌剤だけが抗菌効果を発揮するものであるため、効果が弱く、一方、効果を向上させるために多量の抗菌剤を練り込めば繊維強度が低下し、コストも高くなるという欠点を有していた。しかも該方法にては当然ながら天然繊維からなる製品類を得ることはできない。それ故、加工方法としては後者の後加工法が望ましいと考えられる。

【0003】しかしながら、このような後加工法を採用する場合であっても、例えば、繊維に対して親和性を有さない抗菌剤については、バインダー等の接着成分を多量に使用して、繊維表面に対して物理的に固着させるしかなく、繊維本来の風合及び感触を損なわずに十分な量の抗菌剤を担持させることは事実上不可能であった。一方繊維に対して親和性を有するものについては、そのほとんどが、抗菌成分を徐々に溶出することによって効果を発揮する溶出型抗菌剤であり、該抗菌剤が担持された繊維製品類は、当然ながら洗濯等によって抗菌成分を溶出しやすいため、持続性に欠けるものであった。また、有機シリコン4級アンモニウム塩等のように繊維表面に対する結合力が強い抗菌剤もあるが、抗菌効果の強さについては十分なものであるとはいえなかった。

【0004】本発明は、従来技術に存した上記のような問題点を鑑み行われたものであって、その目的とするところは、抗菌性能に優れると共に、耐久性や洗濯堅牢度及び摩擦堅牢度等の諸堅牢度にも優れ、而も繊維本来の風合及び感触が損なわれない抗菌性繊維製品類を提供することにある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは従来技術に存した上記問題点を解決すべく鋭意研究を重ねてきた。その結果、繊維製品類をイオ的に処理すれば、担持される抗菌剤の量が大幅に増大するとともに、諸般の堅牢度や抗菌効果の持続性等についても顕著に向上することを見出し、さらに研究を重ねた結果、本発明の抗菌性繊維製品類を完成するに至った。すなわち本発明の抗菌性繊維製品類は、イオ的に処理された繊維製品類に抗菌

剤が担持されてなるものである。

【0006】本発明にて繊維製品類に施されるイオンの処理、すなわちカチオンの処理又はアニオンの処理は、それぞれカチオン性化合物又はアニオン性化合物を、繊維製品類の全体又は一部に対して物理的および／または化学的に担持させることによってなされる。このような処理は、例えばカチオン性化合物又はアニオン性化合物を含有する液中に繊維製品類を浸漬した状態で行なったり、そのような液を用いて繊維製品類にパディングを施したり、そのような液を繊維製品類に霧状に吹きつけた

り、カチオン性化合物又はアニオン性化合物を含有する擦染ペーストで擦染したりすることにより行なうことができる。

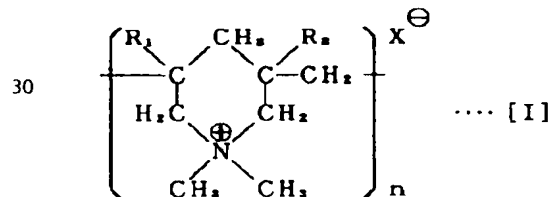
【0007】本発明で用いられるカチオン性化合物の例としては、アルキルアンモニウム塩タイプ、ビリジニウム塩タイプ等の低分子化合物；及び一般にジアンジアミドタイプ、ポリアミンタイプ、ポリカチオンタイプ（例えばポリ-4-ビニルビリジン塩酸塩、第3級アミンポリマー、4級アンモニウム塩タイプのポリマー、4級アンモニウム塩ポリマーと他のビニル系ポリマーからなる共重合物）等と呼ばれる高分子化合物を挙げることができる。より具体的には、まず上述の低分子化合物としては、トリメチルオクタデシルアンモニウムクロライド、トリメチルヘキサデシルアンモニウムクロライド、トリメチラウリルアンモニウムクロライド、ジメチラウリルアンモニウムクロライド、ラウリルメチルアンモニウムクロライド、ラウリルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、アルキルベンジルジメチルアンモニウムクロライド、ステアシルベンジルジメチルアンモニウムクロライド、アルキルトリメチルアンモニウムクロライド、2,3-エポキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライド、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライド、特開昭52-155285号公報及び特開昭52-155286号公報に開示されているようなトリアジン環を有するアルキルアンモニウム塩化合物、ラウリルビリジニウムクロライド、ステアイルアミドメチルビリジニウムクロライドなどを例示することができる。

【0008】また上述の高分子化合物の例としては、ジアンジアミドのホルマリン縮合物、ポリアルキレンポリアミン、ポリアルキレンポリアミンとグアニジン誘導体との縮合物、ポリエチレンイミン類、ポリアミドポリアミン類、ポリアミノアルキルアクリレート類、ポリアミノアルキルメタクリレート類、ポリアミノアルキルオキシアルキルアクリレート類、ポリアミノアルキルオキシアルキルメタクリレート類、ポリアミノアルキルアクリルアミド類、ポリアミノアルキルメタクリルアミド類、ポリアミノアルキルオキシアルキルアクリルアミド類、ポリ-4-ビニルビリジン塩酸塩、特開昭54-

64186号公報に開示されているようなポリアクリロニトリルポリマーなどの第3級アミンポリマー、特公昭43-243号公報に開示されているようなジメチルアミン-エピクロロヒドリン縮重合物、特開昭57-112480号公報に開示されているような2-メタクリルオキシプロピルトリメチルアンモニウム塩ポリマー、特開昭55-76177号公報に開示されているようなジメチルジアリルアンモニウムクロライド系ポリマー、特開昭51-112987号公報に開示されているようなポリエピクロロヒドリン-トリメチルアミン反応物、特開昭57-210083号公報に開示されているような1-ビニルイミダゾールの4級化物重合体、特開昭60-9979号公報及び特開昭60-9980号公報に記載されているようなポリアルキレンポリアミン類のエポキシ化合物による4級化物のポリマー、特開昭57-47309号公報記載のアクリルアミド及びこれと共重合可能なカチオン性単量体の共重合物、特開昭63-234007号公報記載の4級アンモニウム塩基を有するカチオン性重合体、特開昭63-284225号公報記載のアミノアルキルアクリルアミド系ポリマーの4級塩などの4級アンモニウム塩タイプのポリマー、特開昭56-128382号公報に開示されている次式【I】のモノマー単位からなるポリマー（式中、 $R_1$ 及び $R_2$ は、互いに独立して、水素、アルキル基又はアリール基を表わし、Xはハロゲンを表わす。）

【0009】

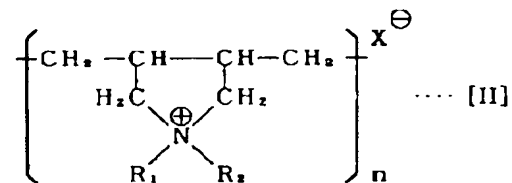
【化1】



【0010】次式【II】のモノマー単位からなるポリマー（式中、 $R_1$ 及び $R_2$ は、互いに独立して、水素、アルキル基又はアリール基を表わし、Xはハロゲンを表わす。）（商品名：シャロールDCシリーズ、第一工業製薬社製）

【0011】

【化2】



【0012】並びに、これらの4級アンモニウム塩ポリマーと他のビニル系ポリマーからなる共重合物などを例示することができる。

【0013】比較的高分子量（大略5万以上）のカチオン性化合物を使用すれば、一種のバインダー効果が発揮されるので、種々の堅牢度向上に役立つものとなる。このようなバインダー効果を発揮するカチオン性化合物としては、上記高分子化合物の他、アクリル酸エステル系エマルジョン（例えば、大日本インキ化学工業社製のボンコート〔商標〕SFCシリーズ、カネボーNSC社製のヨドゾール〔商標〕AFシリーズ、住友化学工業社製のCGCシリーズ）、特開昭62-187702号公報開示のカチオン性エマルジョン、特開昭62-131003号公報開示のカチオン性共重合体、特開昭62-201914号公報開示のカチオン性ポリマー、特開昭62-263211号公報開示のカチオン性ラテックス等を例示することができる。

【0014】上記のようなカチオン性化合物を繊維製品類に対して物理的および／または化学的に担持させてカチオンの処理することにより、後述の抗菌剤がこの化合物との間にある種のイオンコンプレックスを形成したり、両者の間に諸般の分子間相互作用が働いたりすることによって、抗菌剤が従来よりもはるかに多量に、而も強固に担持される。また、カチオン性化合物の多くは、細菌類や真菌類に対して抗菌作用を発揮する窒素カチオンを分子中に有する。繊維製品類に担持させるカチオン性化合物としてこのような窒素カチオン性化合物を用いれば、その抗菌作用と抗菌剤の効果とが相まって、より強い抗菌効果を発揮し得るものとなり、好適である。

【0015】また更に、カチオンの処理において繊維製品類に担持させるカチオン性化合物として、例えば4級アンモニウム塩系の溶出型抗菌剤や、有機シリコーン4級アンモニウム塩系の固定型抗菌剤のような、カチオン性の抗菌剤を用いれば、抗菌作用をより一層強いものとできるのでより好適である。

【0016】上記4級アンモニウム塩系溶出型抗菌剤の例としては、塩化ベンザルコニウム、ポリオキシエチレントリメチルアンモニウムクロライド、塩化ベンゼトニウム、塩化セチルピリジニウム、ステアシルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、p-イソオクチルフェノキシエトキシエチルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、ジステアシルジメチルアンモニウムクロライド、（3，4-ジクロロベンジル）ドデシルジメチルアンモニウムクロライド、ジイソブチルクレゾキシエトキシエチルベンジルアンモニウム塩、アルキルジメチルエチルアンモニウム塩、アルキルキノリウム塩、アルキルアミドプロピルジメチルベンジルアンモニウム塩等が挙げられる。

【0017】上記有機シリコーン4級アンモニウム塩系固定型抗菌剤としては、炭素数8乃至22の長鎖アルキル基を有するN-トリメトキシシリルプロピル-N-アルキル-N，N-ジメチルアンモニウムクロライド、3-（トリメトキシシリルプロピル）ジデシルメチルアン

モニウムクロライド等が挙げられる。これらのカチオン性化合物は、単独で用いることもでき、2種以上を併用することもできる。

【0018】本発明では、繊維製品類が施されるイオンの処理のうちでも、上記のような相乗的な抗菌効果を奏するカチオン化処理が特に好ましい。しかしながら、繊維製品類に担持される抗菌剤自体がカチオン性を示す場合などにおいては、繊維製品類はアニオン性化合物によりアニオンの処理されていてもよい。

【0019】本発明で用いられるアニオン性化合物としては、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルキルスルホコハク酸塩、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩、アルキルりん酸塩、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアリル硫酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレンポリスチルルフェニルエーテル硫酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルりん酸エステル等のアニオン性界面活性剤；並びにポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、及び、ポリ- $\alpha$ -ヒドロキシアクリル酸、並びにこれらと他のビニル系ポリマーとの共重合体、エチレン／無水マレイン酸コポリマー、ブチレン／無水マレイン酸コポリマー、ビニルエーテル／無水マレイン酸コポリマー、アニオン変性ポリビニルアルコール、アラビアゴム、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、デンプン誘導体等のアニオン性高分子化合物等を例示することができる。

【0020】アニオン性化合物についても、比較的高分子量（大略5万以上）のものを使用すれば、一種のバインダー効果が発揮されて種々の堅牢度向上に役立つものとなるので好適である。上記のようなアニオン性化合物は、単独で用いることもでき、2種以上を併用することもできる。上記のようなアニオン性化合物を繊維製品類に対して物理的および／または化学的に担持させてアニオンの処理することにより、前述のカチオン化処理を行なった場合と同様にして、後述の抗菌剤が従来よりもはるかに多量にしかも強固に担持される。

【0021】イオンの処理において繊維製品類に担持されるカチオン性化合物やアニオン性化合物の好適な量は、繊維製品類に対して0.01乃至20重量%（より好ましくは0.1乃至5重量%）程度である。上記のようにイオンの処理された繊維製品類に抗菌剤を担持させる方法としては特に限定されないが、例えば抗菌剤を含有する水溶液や水系分散液に繊維製品類を浸漬し、液中の抗菌剤を繊維製品類に吸尽させたり、そのような水溶液や水系分散液を用いて繊維製品類にパディングを施したり、そのような水溶液や水系分散液を繊維製品類に対して霧状に吹き付けたり、抗菌剤を含有する擦染ペー

7  
 ストを繊維製品類に捺染したりすることにより、抗菌剤を繊維製品類に担持させることができる。本発明における抗菌剤としては、一般に毒性が極めて強いとされるものを除いてほとんどのものを使用することができる。

【0022】使用し得る抗菌剤を例示するならば、4級アンモニウム塩系抗菌剤及び有機シリコン4級アンモニウム塩系抗菌剤；ウンデシル酸、ウンデシレン酸、ウンデシレン酸亜鉛等の脂肪酸及びその金属塩；クロルヘキシジン、クロルヘキシジン塩酸塩、クロルヘキシジン酢酸塩、クロルヘキシジングルコネート、ポリヘキサメチレンビグアニジン塩酸塩等のビグアニド誘導体；硫化銅、亜硫化銅、亜酸化銅、酸化亜鉛等の金属化合物；金属イオン交換ゼオライト、金属イオン交換フタロシアニン、金属イオン担持水溶性ガラス等の金属イオン担持系抗菌剤；p-クロル-m-クレゾール、2, 4, 6-トリクロルフェノール、4-ブロム-2, 5-ジクロルフェノール等のハロゲン化フェノール類；テトラメチルチウラムジスルフィド、トリフェナルサジンジチオカーバメート等のジチオカーバメート系化合物；トリフェナルサジニクロライド、クロルフェナルサジン等のフェナルサジン系化合物；2-メトキシカルボニルアミノベンズイミダゾール、2-(4-チアゾリル)ベンズイミダゾール、ベンズイミダゾールカルバミン酸メチル等のベンズイミダゾール系化合物；4-クロルフェニル-3-ヨードプロパルギルホルマール、1-ブロム-3-エトキシカルボニルオキシ-1, 2-ジヨード-1-ブロペン、2, 3, 3-トリヨードアリルアルコール、ジヨードメチル-p-トリルスルホン等のヨード系抗菌剤；N, N-ジメチル-N'-(フルオロジクロルメチルチオ)-N'-フェニルスルファミド、N-(トリクロルメチルチオ)-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボキシイミド、N-(フルオロジクロルメチルチオ)フタルイミド等の窒素イオウハロゲン系化合物；トリブチルスズメタクリレート等の有機スズポリマー；2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オン、5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン等のイソチアゾリン誘導体；10,10'-オキシビスフェノキサアルシン等の有機ヒ素系抗菌剤；2, 3, 5, 6-テトラクロル-4-(メチルスルホニル)ピリジン； $\alpha$ -ブロムシンナムアルデヒド；2-(3, 5-ジメチルピラゾリル)-4-ヒドロキシ-6-フェニルピリミジン；キトサン；2-ヒドロキシフェニル-2', 4'-ジクロロベンジルエーテル；ウンデシレン酸モノエタノールアミド；アルキルポリアミノエチルグリシン；4-イソプロピル-3-メチルフェノール；臭化アルキルイソキノリウム；2-ブロム-2-ニトロ-1, 3-プロパンジオール；1, 2-ジブromo-2, 4-ジシアノブタン；ラウロイルサルコシナトリウム；アルキレンビスフェノールナトリウム塩；2-フェニルフェノール及びそのナトリウム塩；2-ピリジンチオールオキシドナトリウ

ム；2, 2'-ジチオビス(ピリジン-1-オキシド)；2-チオシアンメチルチオベンズチアゾール；N-(2-ヒドロキシプロピル)アミノメタノール；テトラクロロイソフタロニトリル等を挙げることができる。

【0023】これらの抗菌剤は単独で用いることもでき、2種以上を併用することもできる。また必要に応じ、これらの抗菌剤を公知のマイクロカプセル化法によりマイクロカプセル又は固溶体微粒子中に含有させたものや、合成樹脂のマトリックス中に分散させてマトリックス微粒子としたものを用いることもできる。上記したような抗菌剤を含有する水溶液、水系分散液、捺染ペースト等には、抗菌剤の抗菌作用を劣化させない範囲内で、pH調整剤、湿潤剤、保護コロイド、界面活性剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、帯電防止剤、難燃剤、防腐剤、消臭剤、忌避剤、防虫剤、樹脂架橋剤、粘度調節剤、可塑剤、柔軟剤、香料、一般染料、可逆変色性材料、紫外線発光型色素、蛍光染料、蓄光染料、夜光染料、メタリック顔料、体質顔料、金属粉、蛍光増白剤、電解質、防抜染剤、有機溶剤、熱硬化性樹脂、乾燥調整剤等を添加しても差し支えない。

【0024】繊維製品類に担持される抗菌剤の好適な量は、繊維製品類に対して0.01乃至50重量%（より好ましくは0.1乃至25重量%）程度である。本発明の抗菌性繊維製品類は、その繊維製品類の風合及び感触を損なわない量のバインダーで処理されることにより、繊維製品類に対する抗菌剤の固着がさらに強化されたものとなる。バインダー処理が施されるべき時期は特に限定されない。例えば、カチオン化処理又はアニオン化処理と同時に進行することもでき、抗菌剤を担持させる工程と同時に又はその工程後に行なうこともできる。また、複数回のバインダー処理を施してもよい。

【0025】また、バインダー処理は例えば、バインダーを含む水溶液或は水系分散液に繊維製品類を浸漬した状態で行なったり、そのような水溶液或は水系分散液を用いて繊維製品類にバディグを施したり、そのような水溶液或は水系分散液を繊維製品類に対して霧状に吹きかけたり、バインダーを含む捺染ペーストを繊維製品類に捺染したりすることにより行なうことができる。使用し得るバインダーとしては、アクリル酸エステル樹脂、メタクリル酸エステル樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、スチレンタジエンラテックス、ポリオレフィン樹脂、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、或はこれらの誘導体、又はこれらと他のビニル系ポリマーとの共重合物を例示することができる。本発明においては、これらの中でアクリル酸エステル樹脂、ポリウレタン樹脂が好ましい。

【0026】バインダーの使用量は、繊維製品類に対しバインダー固形分において0.01乃至10重量%（好ましくは0.3乃至5重量%）程度である。本発明の繊維製品類に用いられる繊維の例としては、木綿、麻等の

セルロース繊維、羊毛、絹等のタンパク繊維、ビスコースレーヨン、キュブラ等の再生繊維、アセテート、トリアセテート等の半合成繊維、ポリアミド、ポリエステル、アクリル、ポリウレタン等の合成繊維等を挙げることができる。

【0027】上記繊維を使用した本発明の繊維製品類としては、糸、スライバー、バラ毛、原綿、紙、織物、編物、不織布、及びこれらの織物、編物、不織布を用いた被服などの縫製品、ウレタンフォーム等の合成樹脂フォーム等を例示することができる。縫製品の具体例としては、Tシャツ、トレーナー、ジャンパー、ジーンズ、浴衣、パジャマ、靴下、バンティーストッキング、下着類、帽子、手袋、サポーター、包帯、靴用中敷、タオル、ハンカチ、シーツ、カーテン、カーペット等を挙げることができる。本発明の繊維製品類は、上記繊維を2種以上用いた混紡糸又は交織製品であってもよい。また、予め着色されたものであってもよい。

【0028】

【発明の効果】本発明の抗菌性繊維製品類は、以下のような優れた効果を示す。カチオン性化合物又はアニオン性化合物によりイオンの処理された繊維製品類において、そのカチオン性化合物又はアニオン性化合物が、抗菌剤との間にある種のイオンコンプレックスを形成したり、両者間に諸般の分子間相互作用が働くことによって、抗菌剤が多量に、而も強固に担持されているため、抗菌性能に優れると共に、耐久性や洗濯堅牢度及び摩擦堅牢度等の諸堅牢度にも優れ、而も繊維本来の風合及び感触が損なわれない。

【0029】また、カチオン性化合物によりカチオンの処理された繊維製品類において、そのカチオン性化合物が窒素カチオン性化合物である場合、その窒素カチオン性化合物が細菌類や真菌類に対して発揮する抗菌作用と、繊維製品類がその窒素カチオン性化合物のほかに更に担持した抗菌剤が本来有する抗菌作用との相乗効果によって、より強力な抗菌効果を発揮する。更に、カチオン性化合物によりカチオンの処理された繊維製品類において、そのカチオン性化合物が4級アンモニウム塩系の溶出型抗菌剤および／または有機シリコン4級アンモニウム塩系の固定型抗菌剤である場合、その抗菌作用と、繊維製品類がそのカチオン性化合物としての抗菌剤のほかに更に担持した抗菌剤が本来有する抗菌作用との相乗効果によって、より一層強力な抗菌効果を発揮する。

【0030】また、繊維製品類が比較的高分子量のカチオン性化合物又はアニオン性化合物によりイオンの処理されたものである場合、それらの化合物が一種のバインダー効果を発揮するので、耐久性や洗濯堅牢度及び摩擦堅牢度等の諸堅牢度が向上する。また更に、繊維製品類がイオンの処理されていることにより、抗菌剤がバインダー等の接着成分を要せずとも繊維製品類に対し実

用的に十分に強固に固着しているため、繊維本来の風合及び感触が損なわれない量のバインダーによって処理されたものについては、その程度の少量のバインダーにより抗菌剤の固着が更に十分に強化されたものとなっている。

【0031】

【実施例】以下に本発明の実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

#### 実施例1

精練済みの綿糸30Wで丸編みされた50cm幅の綿編物(天ジク)50kg(300m長)を裏返し、その綿編物がループ状に循環する2000リットル容量の液流染色機を用いて浴比1:30となるように水を投入した後、染色機を作動させ、綿編物の循環を開始させた。循環状態において、生地重量に対し3重量%の第4級アンモニウム塩タイプの窒素カチオン性ポリマー水溶液[固形分約30重量%](窒素カチオン性ポリマーは、上記式【II】[式中、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>はメチル基、Xは塩素]のモノマー単位からなるポリマー[分子量:約2万])を予め100重量倍の水で希釈したものを、染色機内に徐々に投入した後、染色機内の溶液を徐々に昇温させて70℃で30分間処理し、前記綿編物をカチオン化した。続いて、3分間のすすぎを2回繰り返して、余分なカチオン性化合物を取り除いた。

【0032】綿編物の循環を一旦停止させた後、この染色機に、浴比1:20となるように水を投入し、再び循環を開始させた。次いで、金属イオン交換ゼオライト微粉末(金属イオンは銀、銅、亜鉛)を水中に10重量%分散させた分散液を生地重量に対し10重量%用意し、これを100重量倍の水で希釈して、染色機内に徐々に投入した後、常温で30分間処理した。次いで、染色機内の混合液を徐々に昇温させて60℃で15分間処理した後、この綿編物を2分間すすぎ、染色機から取り出して遠心脱水機を用いて脱水した。そして、テンタリングマシンを用いて100乃至120℃でこの綿編物を乾燥させた。

【0033】このようにして得られた綿編物を用いて縫製した男性用肌着は長時間着用しても汗臭等の悪臭を発生させないものであった。すなわち、この男性用肌着は優れた抗菌効果を発揮するものであった。この男性用肌着は、繰り返し洗濯しても抗菌効果を失わず、而も、その風合及び感触は共に良好であった。

#### 【0034】実施例2

ポリエステル35%・綿65%の90cm幅の混紡編物(スモースニット)50kg(150m長)を、2000リットル容量のジグラー染色機に、その編物が並布状態で繰り返し反転往復するようにセットし、浴比1:15となるように水を投入した後、染色機を作動させてその編物の反転往復を開始させた。続いて、ブチレン/無

水マレイン酸コポリマーの10%水溶液を生地重量に対して25重量%用意し、これを50重量倍の水で希釈して、徐々に染色機内に投入した後40℃で25分間処理し、この編物をアニオン化した。続いて3分間のすすぎを2回繰り返して行い、余分なアニオン性化合物を取り除いた。

【0035】一旦反転往復を停止させ、この染色機に浴比1:15となるように水を投入した後、反転往復を再開させた。次いで、塩化ベンザルコニウムの20%水溶液を生地重量に対し10重量%用意し、これを50重量倍の水で希釈して、徐々に染色機内に投入し、染色機内の溶液を徐々に昇温させて70℃で20分間処理した。次に2分間のすすぎを1回行ない、この編物を染色機から取り出して遠心脱水機にて脱水した後、タンブラー乾燥機を用いて80乃至100℃で乾燥させた。このようにして得られた抗菌性混紡編物は優れた抗菌効果を示し、耐洗濯性及び耐摩擦性も良好であった。而も、編物の風合及び感触は元の生地と変わらず柔軟であった。

#### 【0036】実施例3

2-ヒドロキシフェニル-2', 4'-ジクロロベンジルエーテル 55重量部に対し、ポリメチレンポリフェニルイソシアネート40重量部を添加して溶解させた。この溶液を、2%ポリビニルアルコール水溶液300重量部に加え、粒径が2μm程度となるよう攪拌速度を調節して乳化した。次に、水50重量部に対してジエチレントリアミン5重量部が溶解した水溶液を、前記乳化物に徐々に添加した後、この混合液を昇温させて80℃で約3時間攪拌を続けることにより、徐放性の抗菌剤含有固溶体微粒子が分散した分散液約450部を得た。

【0037】予め淡黄色に染色された靴下（綿60%・アクリル40%の混紡100重量部）を、水2000重量部（浴比1:20）、含窒素縮合物系のカチオン性ポリマー（商品名：サンドフィックスWE：サンド社製）2重量部、セチルジメチルベンジルアンモニウムクロライド2重量部、及びエチレングリコール10重量部からなるカチオン性化合物の水溶液中に浸漬し、この水溶液を徐々に昇温させて60℃で20分間処理した。続いてその靴下を水でよくすすぎ、余分なカチオン性化合物を去除し、脱水した。

【0038】次に、水2000重量部（浴比1:20）、及び上記にて得られた微粒子分散液20重量部からなる浴に、上記のカチオン化された靴下を浸漬し、その浴を徐々に昇温させて70℃で20分間処理した。続いて、同浴中にポリウレタン樹脂エマルジョン（商品名：スーパーフレックス300 第一工業製薬社製）15重量部（バインダー固形分：30重量%）を投入し、60℃で15分間処理した後、脱水、乾燥した。このようにして得られた抗菌作用を有する靴下は、一日中連続着用していてもいやな臭気を発せず、而も、継続的に着用することによって水虫を軽減させる効果があった。ま

た、このような効果は繰り返し洗濯しても失われなかった。

#### 【0039】実施例4

レーヨン100%・太さ8デニールの糸の束5kgを5束準備し、1000リットル容量の噴射自動染色機に、これらの糸束がループ状に循環するようにセットし、浴比1:15となるよう染色機内に水を投入した後、染色機を動作させて糸束の循環を開始させた。続いて、糸重量に対して5重量%の窒素カチオン性ポリマー（商品名：サンフィックスPAC-7 三洋化成社製）を予め50重量倍の水で希釈したものを、徐々に染色機内に投入した後、常温で30分間処理して糸束の糸をカチオン化した。

【0040】次いで3分間のすすぎを2回繰り返して行なって余分な窒素カチオン性ポリマーを取り除いた後脱水し、熱風乾燥機を用いて100乃至120℃で乾燥させた。その後、このようにカチオン化したレーヨン糸を、パディンク機を用いて、予め準備した水100重量部、ポリエステル系樹脂エマルジョン（バインダー固形分30重量%）4重量部、及び粒径約3μmの銀イオン担持溶解性ガラス6重量部からなるパッド浴中に浸漬し、マングルで絞り率100%となるように脱水した後、熱風乾燥機を用いて100乃至120℃で乾燥させた。

【0041】さらに、水100重量部、シリコン系柔軟剤（商品名：ソフナーAQ 松井色素化学工業所社製）1重量部からなる浴に前記の乾燥したレーヨン糸を浸漬し、40℃で3分間処理した。次いで、マングルで絞り率80%となるように脱水し、熱風乾燥機を用いて80乃至100℃で乾燥させた後、巻き取った。このようにして得られたレーヨン糸は、優れた抗菌作用を有し、耐洗濯性及び耐摩擦性にも優れると共に、非常に柔軟な風合及び感触を有していた。

#### 【0042】実施例5

まず、綿Tシャツ（天ジク120重量部）を精練して糊や不純物を取り除いた。

【0043】次に、水2400重量部（浴比1:20）、カチオン性ポリマー（商品名：Fixer P 松井色素化学工業所社製）2重量部、及びカチオン性バインダー（バインダー固形分：40重量%；商品名：バインダーMRC 松井色素化学工業所社製）3重量部からなる浴にTシャツを浸漬し、この浴を徐々に昇温させて70℃で15分間処理してこのTシャツをカチオン化し、その後水ですすいで余分なカチオン性化合物を取り除いた。続いて水2400重量部（浴比1:20）、酸化亜鉛微粒子6重量部、光可逆変色性微粒子の50%水系分散液（商品名：Photopia Aqualite Ink Blue AQ-T松井色素化学工業所社製）20重量部、及び蛍光色顔料分散液（商品名：GlowColor Pink MIB 松井色素化学工業所社製）5重量部からなる浴にカチオン化した前記Tシ



シャツを浸漬し、この浴を徐々に昇温させて70℃で20分間処理した。次いでこのTシャツを再び水でよくすすいだ後、脱水し、タンブラー乾燥機を用いて80乃至100℃で乾燥し、さらに130℃で90秒間の熱処理を行なった。

【0044】このようにして得られたTシャツは、その優れた抗菌作用により汗臭等のいやな臭気を抑え、長時間着用されていてもさわやかな着心地を維持するものであった。また、このTシャツは、光の照射の有無によりピンク色と紫色との間で可逆的に変化する機能を有しており、これらの作用及び機能は、洗濯を繰り返しても失われることはなかった。また、このTシャツは風合及び感触も良好であった。

#### 【0045】実施例6

水800重量部、p-イソオクチルフェノキシエチルジメチルベンジルアンモニウムクロライド 2重量部、及びエチレングリコール5重量部からなる混合液に、精練済の原綿40重量部を浸漬し、混合液を徐々に昇温させて50℃で30分間処理した後、原綿を水でよくすすぎ、脱水した。次に、水800重量部、酸化亜鉛微粒子3重量部、及び2-ヒドロキシフェニル-2',4'-ジクロロベンジルエーテル 4重量部からなる混合液中に上記原綿を浸漬し、この混合液を徐々に昇温させて70℃で15分間処理した後、この原綿を水でよくすすぎ、脱水した。

【0046】続いて水800重量部、ポリアクリル酸エステル共重合樹脂（バインダー固形分：40重量%；商品名：バインダーMR Y 松井色素化学工業所社製）4重量部、エチレン尿素系縮合物架橋剤（商品名：フィクサーF 松井色素化学工業所社製）0.3部からなる混合液に上記原綿を浸漬し、この混合液を徐々に昇温させて80℃で15分間処理した後、原綿を水でよくすすぎ、脱水、乾燥した。このようにして得られた原綿を数布団の中綿として用いたところ、長期間日干しせずに使

＊用しても汗臭くなることはなく、またカビが発生することなかった。

#### 【0047】実施例7

実施例6において原綿を不織布40重量部に代える以外は実施例6と同様に処理することにより、抗菌作用を有する不織布を得た。上記不織布を果物、野菜類の個別包装紙として使用したところ、腐敗を抑制して長期間保存することができた。

#### 【0048】比較例1

10 カチオン化処理を行なわないこと以外はすべて実施例1と同様に処理したところ、得られた綿織物はほとんど抗菌作用を示さず、商品価値のないものであった。

#### 【0049】比較例2

アニオン化処理を行なわないこと以外はすべて実施例2と同様に処理したところ、得られた混紡織物は、処理直後は若干の抗菌作用を示すが、1回の洗濯でその効果が全く失われてしまい、商品価値のないものであった。

#### 【0050】比較例3

20 カチオン化処理を行なわないこと以外はすべて実施例4と同様に処理したところ、得られたレーヨン糸はほとんど抗菌作用を示さず、また、洗濯堅牢度及び摩擦堅牢度も劣っていた。

#### 【0051】＜抗菌性評価試験＞

##### 試験菌株

黄色ブドウ球菌 (Staphylococcus aureus)

##### 洗濯方法

JIS L0217 103法に準じた。

##### 試験結果

① 実施例1、実施例5及び比較例1でそれぞれ得られた繊維製品類について、繊維製品衛生加工協議会のシェークフラスコ法に準拠して評価試験を行なった結果を表1に示す。

#### 【0052】

##### 【表1】

	滅菌率 (%)			
	洗濯前	1回洗濯後	5回洗濯後	10回洗濯後
実施例1	99.1	99.0	97.9	97.2
比較例1	20.4	8.8	-5.2	4.6
実施例5	98.9	99.1	96.5	97.4

【0053】また、実施例6及び実施例7で得られた原綿及び不織布についてもシェークフラスコ法にて滅菌率を求めたところ、それぞれ99.8%及び98.1%と優れた抗菌効果を示した。

② 実施例2乃至4並びに比較例2及び比較例3で得ら

れた繊維製品類について菌数測定法にて評価試験を行なった結果を表2に示す。

#### 【0054】

##### 【表2】

	増 減 値 差			
	洗濯前	1回洗濯後	5回洗濯後	10回洗濯後
実施例2	6.07	5.59	5.38	5.34
比較例2	4.61	0.98	0.63	0.15
実施例3	5.90	5.88	5.69	5.50
実施例4	6.43	6.27	6.08	5.98
比較例3	2.86	1.87	1.09	0.64

【0055】

無加工試料の接種直後生菌数： $4.3 \times 10^5$ （個）

無加工試料の18時間培養後生菌数： $2.7 \times 10^8$ （個）

上記表1及び表2に示される通り、実施例1乃至7の繊維製品類は優れた抗菌作用を示し、繰り返し洗濯しても効果がほとんど低下しなかった。一方比較例1のもの

は、実施例1と比較して抗菌効果がほとんどなく、商品価値のないものであった。また比較例2のものは、洗濯前においては弱い抗菌作用を示すものの、1回の洗濯でほとんどその効果が失われてしまった。比較例3のものは、実施例4と比べて抗菌作用が非常に弱く、洗濯堅牢度も劣っていた。